

N° d'enregistrement

au C.N.R.S.

A - 0 - 3195

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en partie

LA THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES Physique

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES de PARIS

par

M. Gilbert MEYER

pour obtenir le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la Thèse : Recherches cinétiques sur la coupure alkyle-oxygène
lors de l'hydrolyse des esters en milieu neutre.

Soutenue le 7 mai 1969

devant la Commission d'Examen

MM. J.E. DUBOIS	Président
F. COUSSEMANT	Examineur
P. RUMPF	Examineur
Mme P. VIOUT	Membre invité

N° d'enregistrement

au C.N.R.S.

A - 0 - 3195

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en partie

LA THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES Physique

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES de PARIS

par

M. Gilbert MEYER

pour obtenir le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la Thèse : Recherches cinétiques sur la coupure alkyle-oxygène
lors de l'hydrolyse des esters en milieu neutre.

Soutenue le 7 mai 1969

devant la Commission d'Examen

MM. J.E. DUBOIS	Président
F. COUSSEMANT	Examineur
P. RUMPF	Examineur
Mme P. VIOUT	Membre invité



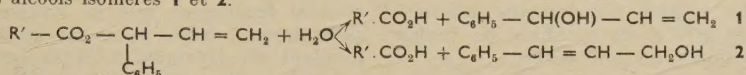
N° 709. — Recherches cinétiques sur la coupure alkyle-oxygène lors de l'hydrolyse des esters en milieu « neutre » (*),

par Gilbert MEYER, Paule VIOUT et Paul RUMPF.

(Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C.N.R.S., 2, rue Henry-Dunant, 94-Thiais.)

(Manuscrit reçu le 14.3.68.)

L'étude de l'hydrolyse d'esters allyliques en milieu « neutre », par spectrophotométrie dans l'ultraviolet, a permis de déterminer la vitesse de formation des alcools isomères **1** et **2**.

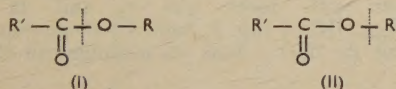


En milieu « neutre », nous avons mis en évidence une corrélation linéaire entre le pK de l'acide R'CO₂H et le logarithme de la constante de vitesse globale pour les esters suivants : acétate, benzoate, *p*-chlorophénoxyacétate et chloracétate de phényl-1 propène-2 yle-1.

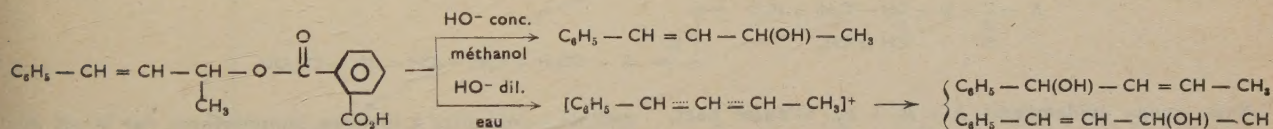
Dans un tel milieu, l'alcool **2** est obtenu uniquement par coupure alkyle-oxygène monomoléculaire, alors que l'alcool **1** résulterait à la fois, dans des proportions variables selon la nature de l'acide R'CO₂H, de ce même mode de coupure et d'une coupure acyle-oxygène faisant intervenir les molécules d'eau.

Introduction.

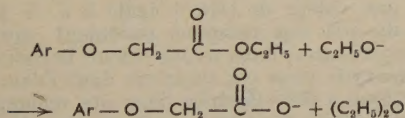
La solvolysé des esters peut faire intervenir soit la coupure acyle-oxygène (I), soit la coupure alkyle-oxygène (II) (1) :



Un travail antérieur (2) nous avait permis d'observer



une coupure alkyle-oxygène des esters phénoxyacétiques, par suite d'une alcoolysé en milieu alcalin :



Cette réaction paraissait particulièrement rapide et nous avons pensé que les dérivés des acides phénoxyacétiques pouvaient présenter une aptitude particulière à ce mode de coupure. Nous avons voulu le vérifier, tout d'abord en étudiant le cas plus simple de l'hydrolyse des esters, en nous limitant aux milieux « neutre » et alcalin. La rupture de la liaison O — R (II) peut se faire par un mécanisme monomoléculaire ou bimoléculaire; en fait, en milieu « neutre », divers auteurs ont attribué un mécanisme monomoléculaire, par l'intermédiaire d'un carbocation, à l'hydrolyse des esters d'alcools tertiaires et de certains alcools secondaires (1). L'attaque par les molécules d'eau suivant un processus bimoléculaire a été mise en évidence avec certitude seulement pour l'hydrolyse des β-lactones

en milieu « neutre » (1). Quant à la coupure (I) en milieu alcalin, elle a lieu, pour tous les esters courants, suivant une réaction bimoléculaire qui fait intervenir les ions HO⁻.

KENYON (3) a signalé que, déjà en milieu aqueux modérément alcalin, on peut mettre en évidence la coupure (II), alors que la coupure (I) devient prépondérante lorsque la concentration des ions HO⁻ augmente. Ses arguments reposent essentiellement sur les produits de l'hydrolyse des phtalates d'alcools allyliques optiquement actifs : dans la soude 5N ou la soude alcoolique, il a obtenu uniquement l'alcool de départ de même conformation, alors que dans une solution de carbonate de sodium il a observé à la fois

la formation de l'alcool allylique de départ, fortement racémisé, et de l'alcool isomère.

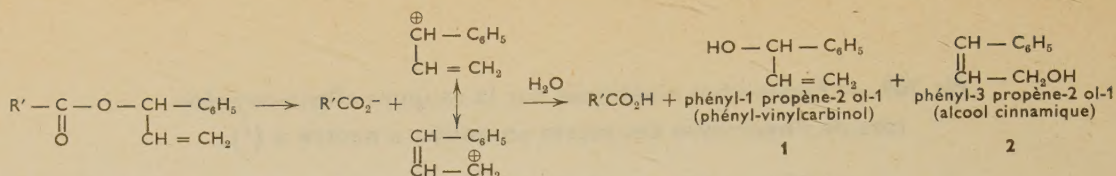
Cependant, ces résultats ne permettent pas d'affirmer que le mécanisme monomoléculaire soit le seul à intervenir en milieu « neutre ». C'est pourquoi nous avons entrepris une étude plus quantitative de la coupure alkyle-oxygène.

Nous avons cherché à préciser l'influence exacte exercée sur le mode de coupure par les conditions de milieu : le pH, la nature et la concentration des sels présents. Afin d'apporter de nouvelles données sur les mécanismes d'hydrolyse qui ont lieu en milieu « neutre » (pH compris entre 4 et 9), nous avons également entrepris une étude cinétique en fonction de la température. De plus, nous avons cherché à savoir s'il existait une relation simple entre la force de l'acide et la vitesse d'hydrolyse par la coupure (II).

Méthode expérimentale (4).

Nous avons utilisé le fait, déjà connu, que la coupure (II) se manifeste par une transposition partielle dans le cas des esters d'alcools allyliques substitués (1, 3) et nous avons choisi pour notre étude les esters de phényl-1 propène-2 yle-1.

(*) Pour l'hydrolyse de chaque ester étudié, nous avons appelé milieu « neutre » le domaine de pH où les ions HO⁻ et H⁺ n'interviennent pas.



La cinétique globale d'hydrolyse relative à l'ensemble des deux mécanismes a pu être suivie par une méthode spectrophotométrique dans des solutions tampon. En effet, les spectres des alcools **1** et **2** présentent un maximum d'absorption à la même longueur d'onde de 251 nm, mais leurs coefficients d'absorption sont très différents ($\epsilon_1 = 210$, $\epsilon_2 = 18\,000$).

Si D_0 , D_t et D_∞ sont les valeurs des densités optiques aux temps 0, t et ∞ , a et $a-x$ les nombres de moles d'ester au temps 0 et au temps t , on peut écrire

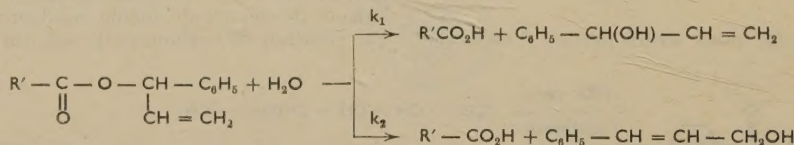
$$\frac{a}{a-x} = \frac{D_\infty - D_0}{D_\infty - D_t}$$

(voir partie expérimentale). On calcule ainsi la constante cinétique globale d'hydrolyse

$$k = \frac{1}{t} \text{Log}_e \left(\frac{a}{a-x} \right)$$

pour une réaction d'ordre 1 par rapport à l'ester, à un pH déterminé.

Pour ne pas préjuger *a priori* du mode de coupure par lequel les deux alcools se forment, nous avons voulu calculer tout d'abord les constantes de vitesse d'hydrolyse k_1 et k_2 relatives aux mécanismes qui se font sans transposition ou avec transposition.



Nous avons évidemment $k = k_1 + k_2$. D'autre part, nous pouvons évaluer le rapport $\frac{k_1}{k_2}$ qui est égal au rap-

port entre le nombre de molécules de l'alcool **1** et le nombre de molécules de l'alcool **2** (voir partie expérim.), d'après l'absorption du mélange en fin de réaction. Ainsi, on calcule aisément les constantes de vitesse k_1 et k_2 .

Il était important de montrer que la transposition suivie spectrophotométriquement correspondait uniquement à la formation d'alcool cinnamique à partir de l'ester de phényl-1 propène-2 yle-1 et, par conséquent, qu'il n'existait ni équilibre préalable entre les deux esters isomères (**A** $\rightleftharpoons$ **B**), ni transposition de l'alcool **1** en alcool **2** (**1** $\rightleftharpoons$ **2**), ni transposition immédiate de **B** en alcools **1** et **2**.

Pour cela, nous avons vérifié spectrophotométriquement que l'acétate de cinnamyle **B** ne se transforme pas en composé isomère **A**, dans les conditions d'hydrolyse : on n'observe aucune variation de la densité optique à 251 nm.

De plus, nous avons déterminé la constante de vitesse d'hydrolyse en suivant, non plus la vitesse de formation des alcools, mais la vitesse de formation de l'acide $\text{R}'\text{CO}_2\text{H}$ à l'aide d'un pH-stat. Les valeurs des constantes cinétiques ainsi obtenues sont en bon accord, pour les esters benzoïque et chloracétique, avec celles qui découlent de l'étude spectrophotométrique. Une étude au pH-stat a montré également que la vitesse d'hydrolyse de **B** est suffisamment faible pour que les résultats obtenus correspondent effectivement à l'hydrolyse de **A**.

Nous avons également vérifié spectrophotométriquement que l'alcool **1** ne se transpose pas en alcool **2** dans le domaine de pH étudié.

Étude des variations de la vitesse d'hydrolyse.

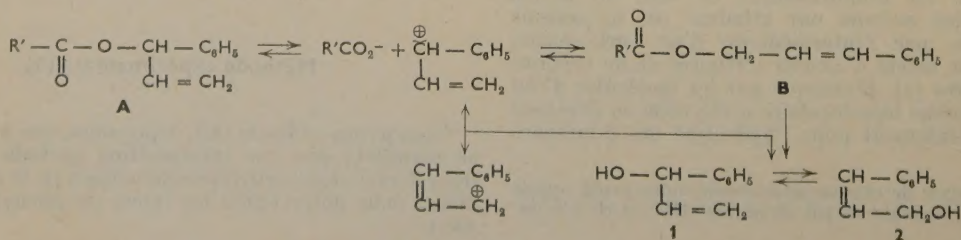
a) En fonction du pH du milieu.

A un pH déterminé, les valeurs de $k = \frac{1}{t} \text{Log}_e \left(\frac{a}{a-x} \right)$ sont effectivement constantes (fig. 1 par exemple).

Aux erreurs d'expérience près, la constante k_2 est indépendante du pH, alors que k_1 suit la relation $k_1 = k_0 + k_{\text{HO}^-} [\text{HO}^-]$ (fig. 2, tabl. I). Il convient de noter que la valeur de $[\text{HO}^-]$ dans un mélange eau-éthanol est

difficile à connaître à diverses températures, car le pH de tampons hydro-alcooliques a été déterminé, à notre connaissance, à 25 °C seulement.

L'essentiel pour nous était de montrer la variation linéaire de k_1 en fonction de $[\text{HO}^-]$, afin de pouvoir l'extrapoler pour une valeur de $[\text{HO}^-]$ égale à 0. A partir de $\log_{10} K_w$ et du pH des tampons purement aqueux aux diverses températures, nous avons calculé la concentration en ions hydroxyde pour ces tampons dans l'eau. Puisque l'étude cinétique a été effectuée dans des mélanges d'eau et d'alcool, la valeur de $[\text{HO}^-]$ n'est connue qu'à une constante multiplicative près. Au-dessous d'un certain pH qui varie suivant les acides (7,0 pour l'ester acétique à 50 °C; 6,4 pour l'ester chloracétique à 25 °C; 7,1 pour l'ester *p*-chlorophénoxyacétique à 25 °C; 9,2 pour l'acide benzoïque à 31 °C), le pourcentage d'ester qui subit une hydrolyse par suite de l'attaque par les ions hydroxyde est inférieur à 1.



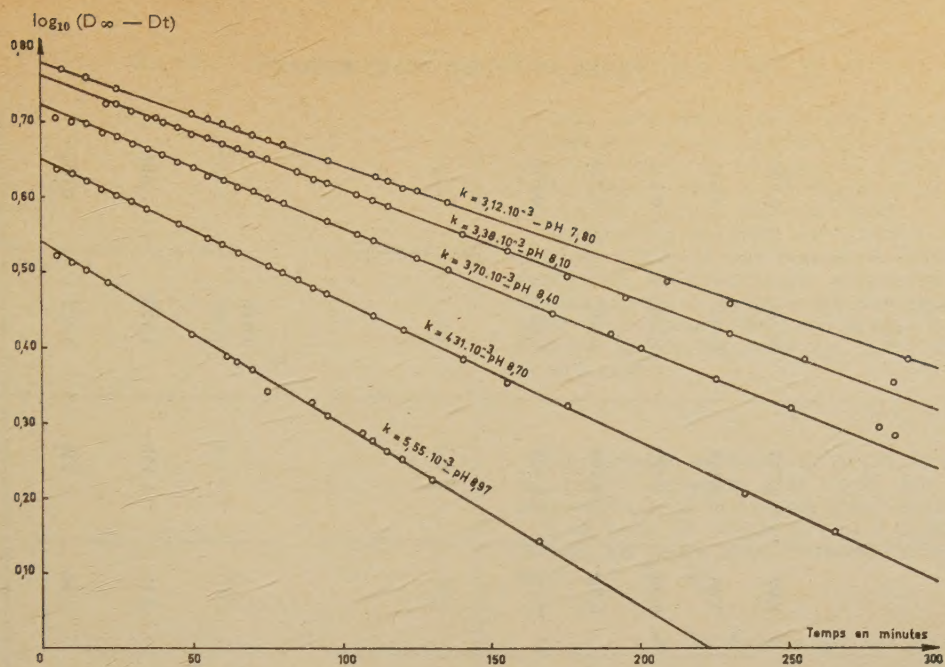


Fig. 1.

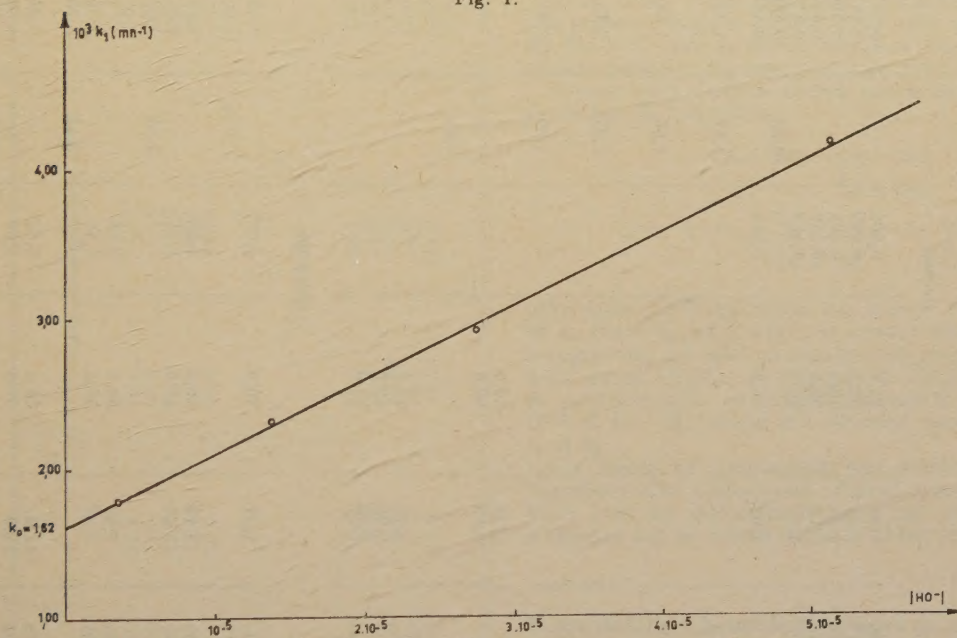


Fig. 2.

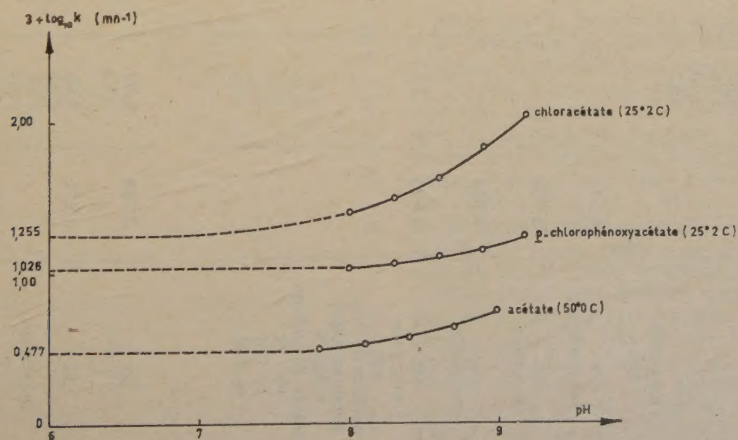


Fig. 3.

TABLEAU I

$t^{\circ}\text{C}$	$10^3/T$	$\text{pH}_{t^{\circ}\text{C}}$	$10^3 k$ (mn^{-1})	Pourcentage d'isomérisation	$10^3 k_1$ (mn^{-1})	$10^3 k_0$ (mn^{-1})	$10^3 k_2$ (mn^{-1})	$10^3 k'_0$ (mn^{-1})	$\frac{1}{4} + \log_{10} k_0$ (mn^{-1})	$\frac{1}{4} + \log_{10} k_2$ (mn^{-1})	$3 + \log_{10} k'_0$ (mn^{-1})
<i>Acétate.</i>											
39,7	3,197	7,88	1,07	43,7	0,603		0,467				
		8,30	1,14	38,7	0,699		0,441				
		8,60	1,24	35,2	0,804		0,436				
		8,90	1,43	33,6	0,949		0,481				
moyenne		9,17	1,97	23,9	1,498		0,472				
eau						0,53	0,460	1,02	0,724	0,663	0,008
48	3,114		1,02	45,2	0,559		0,461				
moyenne						1,41	1,47	2,65	1,149	1,068	0,424
50	3,095					1,66	1,36	3,00	1,220	1,134	0,477
moyenne						2,97	2,18	5,35	1,473	1,339	0,728
54,5	3,053										
moyenne						4,20	3,34	7,50	1,624	1,524	0,875
60	3,002										
moyenne			7,25	46,5							
eau			6,89	48,5							
acétate de Na/ acide acétique											
0,025 N			7,10	47,8							
10 ⁻¹ M			6,95	47,2							
10 ⁻² M			7,09	47,0							
10 ⁻³ M											
<i>Benzoate.</i>											
31	3,288	7,95	1,31	50,0	0,655		0,655			0,816	
		9,12									
38	3,214	7,90	3,13	50,5	1,55		1,58				
		9,07	3,28	47,0	1,74		1,54				
moyenne						1,54	1,56	3,12	1,188	1,193	0,495
45,5	3,139	7,84	7,19	51,6	3,48		3,71				
		9,01	7,97	47,5	4,19		3,78				
moyenne						3,45	3,75	7,13	1,538	1,574	0,857
52	3,076	7,78	11,6	52,4	5,54		6,06				
		8,95	12,0	50,0	6,00		6,00				
moyenne						5,51	6,03	11,6	1,741	1,780	1,064
58,5	3,016	7,73	21,9	52,7	10,37		11,53				
		8,90	23,6	49,5	11,91		11,69				
moyenne						1,030	11,61	21,8	2,013	2,065	1,341
eau			21,9	50,0			11,0				

TABLEAU I (suite)

t °C	10 ³ /T	pH _{25 °C}	pH _{t °C}	10 ³ k (mn ⁻¹)	Pourcentage d'isomérisation	10 ³ k ₁ (mn ⁻¹)	10 ³ k ₀ (mn ⁻¹)	10 ³ k ₂ (mn ⁻¹)	10 ³ k' ₀ (mn ⁻¹)	4 + log ₁₀ k ₀ (mn ⁻¹)	4 + log ₁₀ k ₂ (mn ⁻¹)	3 + log ₁₀ k' ₀ (mn ⁻¹)
<i>p-chlorophénoxyacétate.</i>												
25,2		8,00	8,00	10,7	43,4	6,07		4,65				
		8,30	8,30	11,5	40,5	6,83		4,65				
		8,60	8,60	12,6	38,3	7,79		4,83				
		8,90	8,90	14,4	30,2	9,86		4,26				
		9,17	9,17	17,4	26,0	12,88		4,52				
moyenne							6,00	4,58	10,6	4,778	4,661	1,026
<i>Chloracétate.</i>												
25,2		8,00	8,00	2,58	29,7	18,1		7,66				
		8,30	8,30	3,10	24,0	23,5		7,45				
		8,60	8,60	4,18	17,95	34,3		7,51				
		8,90	8,90	6,74	12,0	59,3		8,07				
		9,17	9,17	11,0	7,45	101,8		8,20				
moyenne							10,4	7,78	48,0	2,017	2,891	1,255

Nous avons constaté que, dans l'eau pure et jusqu'à des pH modérément acides (environ 4,7 dans le tampon acide acétique/acétate de sodium), la valeur de k relative à l'ester acétique reste constante, ce qui exclut une influence des ions H^+ dans le domaine étudié.

Nos résultats montrent que la réaction globale d'hydrolyse est d'ordre 1 par rapport à l'ester de départ. Ils confirment les observations antérieures de KENYON et expliquent que la coupure alkyle-oxygène ne puisse être observée qu'aux pH faiblement alcalins. En effet, au-dessous d'un certain pH, le produit $k_{HO-}[HO-]$ devient négligeable et on a alors :

$$k_1 = k_0 \quad \text{et} \quad k = k_0 + k_2.$$

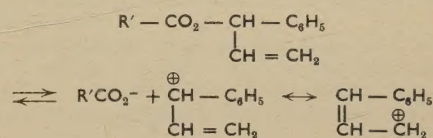
Au contraire, au-dessus de ce pH, la valeur du produit $k_{HO-}[HO-]$, beaucoup plus élevée que k_0 et k_2 , devient prépondérante et la coupure alkyle-oxygène est masquée.

Si on porte les valeurs de $\log_{10} k$ en fonction du pH, on obtient un palier, puis le raccordement à la droite de pente +1 (fig. 3).

b) En fonction des sels présents.

Nous avons voulu examiner l'influence éventuelle des sels présents dans le milieu. Pour cela, nous avons dilué dix fois le tampon au borate utilisé et nous n'avons observé aucune variation des constantes de vitesse.

Comme nous n'avions jamais mis en évidence une rétrogradation de l'équilibre :



provoquée par l'apparition des anions $R'CO_2^-$ au cours de la réaction (loi d'action de masse), nous avons cherché à augmenter cet effet en ajoutant un excès de ces anions : nous avons effectué l'hydrolyse de l'acétate en présence de concentrations croissantes en acétate de sodium (10^{-3} , 10^{-2} et 10^{-1} M), ce qui n'a entraîné aucune variation de k_0 et k_2 .

Ces essais ne permettent pas d'affirmer, ni de nier l'existence d'un carbocation : il peut se former et se recombiner avec les molécules d'eau à une vitesse telle qu'on n'observe pas de retour des ions libres vers l'ester.

Étude cinétique du mode de coupure en milieu « neutre ».

Alors que k_2 représente la constante de vitesse relative à la formation de l'alcool transposé par coupure alkyle-oxygène, k_0 représente la constante de vitesse de formation de l'alcool 1 non transposé lorsque les ions HO^- n'interviennent plus, mais sans que l'on puisse donner de précision sur le mode de coupure. Nous avons cherché alors à savoir si la coupure acyle-oxygène est encore observée en milieu « neutre » et nous avons pensé que la comparaison des valeurs de k_0 et k_2 et de leurs variations en fonction de la température pourrait nous donner des indications sur ce sujet. Les valeurs de k_0 que nous avons calculées sont du même ordre de grandeur que celles de k_2 .

Nous avons tout d'abord vérifié que la relation d'Arrhénius est suivie par k_0 et k_2 , dans le domaine de température étudié. Quoiqu'il soit encore trop peu étendu pour permettre d'obtenir une bonne précision dans le cas de l'acétate et du benzoate, les premiers résultats permettent de comparer les valeurs obtenues. Les énergies et les entropies d'activation ont été calculées par la méthode des moindres carrés et sont données sur le tableau II et la figure 4 (5).

TABLEAU II

	E_{k_0} (kcal)	E_{k_2} (kcal)	$E_{k'_0}$ (kcal)	$E_{\text{Alk-o mono-mol.}}$ (litt.) (kcal)	$E_{\text{Ac-o bimol.}}$ (litt.) (kcal)	$\Delta S^\ddagger_{k_0}$ cal/mol/ deg.	$\Delta S^\ddagger_{k_2}$ cal/mol/ deg.	$\Delta S^\ddagger_{k'_0}$ cal/mol/ deg.	$\Delta S^\ddagger_{\text{Alk-o mono-mol.}}$ (litt.) cal/mol/ deg.	$\Delta S^\ddagger_{\text{Ac-o bimol.}}$ (litt.) cal/mol/ deg.
Acétate	21,7 $\pm$ 1,4	20,5 $\pm$ 0,9	20,9 $\pm$ 1,4	20	9	-14,5 $\pm$ 4,7	-18,7 $\pm$ 3,0	-20,4 $\pm$ 1,0	0	-40
Benzoate	18,8 $\pm$ 0,7	20,8 $\pm$ 1,3	20,4 $\pm$ 1,0	à	à	-14,9 $\pm$ 2,4	-21,4 $\pm$ 4,4	-15,0 $\pm$ 3,4	à	à
Chloracétate			18,1 $\pm$ 0,6	25	15			-16 $\pm$ 2,0	-15	-50

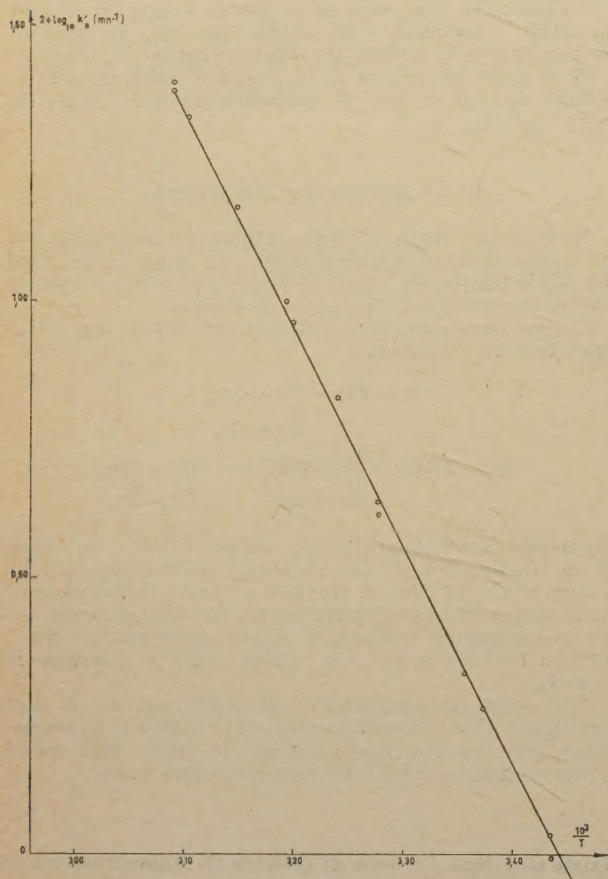


Fig. 4.

Dans le tableau I, on voit que les pourcentages d'isomérisation pour l'acétate et le benzoate sont indépendants de la température. Cela est dû à l'égalité des énergies d'activation relatives à k_0 et k_2 . En effet, nous avons :

$$k_0 = k_A e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{et} \quad k_2 = k_B e^{-\frac{E'}{RT}}; \quad \frac{k_0}{k_2} = \frac{k_A}{k_B} e^{-\frac{E-E'}{RT}}$$

Ce rapport ne peut être indépendant de T que si $-E+E' = 0$.

Si on appelle k'_0 la constante de vitesse d'hydrolyse en milieu « neutre » qui est égale à la somme des constantes k_0 et k_2 , on peut calculer les énergies et les entropies d'activation relatives à k'_0 pour le chloracétate, à l'aide du pH-stat et dans un domaine de température allant de 18,1 à 50,4 °C (tableaux II et III). Toutes les valeurs de k'_0 qui ont été déterminées sont en bon accord avec celles qui ont été

trouvées dans la littérature pour la coupure alkyle-oxygène monomoléculaire.

TABLEAU III

Chloracétate.

$t^\circ\text{C}$	$10^3/T$	$10^2 k'_0 (\text{mn}^{-1})$	$3 + \log_{10} k'_0 (\text{mn}^{-1})$
18,1	3,434	0,97	0,986
23,3	3,374	1,83	1,262
25,0	3,355	2,12	1,326
32,0	3,278	4,39	1,642
35,5	3,240	6,66	1,824
39,4	3,200	9,15	1,962
40,0	3,194	9,95	1,998
44,5	3,149	14,9	2,172
49,0	3,105	21,6	2,335
50,4	3,091	25,0	2,397

Il apparaît donc que la coupure alkyle-oxygène intervient pour une part importante dans le calcul de k_0 , et qu'elle conduit effectivement, en milieu « neutre », à la fois à l'alcool transposé et à l'alcool non transposé.

Discussion sur la molécularité de la réaction d'hydrolyse en milieu « neutre ».

En milieu alcalin, on n'observe pas d'attaque bimoléculaire par les ions HO^- , avec transposition ($\text{S}_\text{N}2'$), puisque la constante k_2 est indépendante du pH.

Toutes les observations que nous avons pu faire, jointes à celles qui découlent de travaux antérieurs, semblent bien indiquer un mécanisme monomoléculaire en milieu « neutre », par l'intermédiaire d'un carbocation. Dans ce cas, l'attaque du carbocation par les molécules d'eau devrait être indépendante de l'anion présent, et les proportions relatives des alcools isomères à la fin de l'hydrolyse devraient être les mêmes, quel que soit l'ester.

Quand l'influence des ions hydroxyde devient négligeable, les pourcentages d'alcool cinnamique dans le mélange sont les suivants :

Benzoate	51 %
Acétate	47 %
p-chlorophénoxyacétate	44 %
Chloracétate	36 %

Contrairement à ce que l'on pouvait prévoir, les proportions des alcools isomères varient suivant la nature de l'ester. Il semble donc que le mécanisme monomoléculaire ne soit pas le seul à intervenir.

On a déjà observé que la transposition allylique pouvait conduire à des mélanges d'isomères différents, alors que le mécanisme monomoléculaire faisait intervenir le même carbocation. Les auteurs ont interprété ce fait soit par

« l'influence polarisante de l'anion sur l'atome de carbone dont il est originaire » (6 a), soit par l'intervention partielle d'un mécanisme bimoléculaire (6 b). Dans notre cas, ce dernier pourrait être attribué à une attaque des molécules d'eau sur le carbone de l'acyle ou sur le carbone de l'alkyle. Or, on sait que les ions HO^- attaquent uniquement le carbone du groupe acyle : par conséquent, les molécules d'eau, moins nucléophiles que les ions HO^- , devraient également attaquer préférentiellement le carbone le plus électrophile et le changement d'agent nucléophile ne devrait pas entraîner un changement de mécanisme.

Il est donc intéressant de comparer les valeurs obtenues pour les pourcentages de transposition avec celles de k_{HO^-} , relatives à la coupure acyle-oxygène bimoléculaire par les ions hydroxyde.

	k_{HO^-} 25 °C
Benzoate (*)	1,8
Acétate (*)	12,6
<i>p</i> -chlorophénoxyacétate	935
Chloracétate	7 450

On constate que k_{HO^-} ne croît pas avec la force de l'acide (l'acide benzoïque est plus fort que l'acide acétique), mais avec la proportion de phényl-1 propène-2 ol-1, ce qui est vraisemblablement dû à un parallélisme entre l'attaque du groupe carbonyle par les molécules d'eau et par les ions hydroxyde. On peut attribuer ces observations à une compétition entre la coupure alkyle-oxygène qui entraîne la formation de l'alcool cinnamique, et cette coupure acyle-oxygène par les molécules d'eau, faible pour le benzoate, puis allant en croissant pour l'acétate, le *p*-chlorophénoxyacétate et enfin le chloracétate.

Nous nous proposons de tenter d'apporter des données quantitatives sur l'importance relative des coupures acyle-oxygène et alkyle-oxygène, en réalisant l'hydrolyse en solution dans une eau enrichie en oxygène lourd ^{18}O .

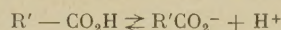
Étude en fonction de la force de l'acide.

Nous avons cherché à établir une corrélation entre la vitesse globale d'hydrolyse des esters en milieu « neutre » et la force des acides correspondants. Nous avons effectivement constaté que les constantes de vitesse k'_0 pour l'acé-

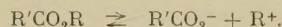
tate, le *p*-chlorophénoxyacétate, le chloracétate et le benzoate à 25 °C suivent la relation

$$\log_{10} k'_0 = \log_{10} K + \text{cte}$$

où K représente la constante d'ionisation de l'acide (fig. 5). Cela peut être attribué, pour une large part, au parallélisme entre le mécanisme d'ionisation des acides



et le mécanisme d'ionisation des esters qui constitue l'étape déterminant la vitesse de la réaction d'hydrolyse.



Conclusion.

L'étude que nous avons entreprise a permis d'aboutir aux résultats suivants :

— Dans les milieux modérément alcalins, neutres et moyennement acides, l'hydrolyse des esters étudiés correspond vraisemblablement pour une grande part à un mécanisme de coupure alkyle-oxygène monomoléculaire, par l'intermédiaire d'un carbocation mésomère, qui conduit à la fois au phénylvinylcarbinol et à l'alcool cinnamique. A des pH plus élevés, on observe en outre le mécanisme par coupure acyle-oxygène bimoléculaire qui conduit au phénylvinylcarbinol, et dont la vitesse est bien supérieure à celle du premier.

— Les proportions relatives des deux alcools isomères obtenus en milieu « neutre » varient suivant la nature de l'anion, ce qui peut être dû à un mécanisme bimoléculaire concurrent, plus important dans le cas de l'ester chloracétique.

— Les ions présents dans le milieu n'interviennent pas sensiblement.

— Les constantes de vitesse globale d'hydrolyse en milieu « neutre » sont proportionnelles aux constantes d'ionisation des acides correspondants.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

A. — Technique et appareillage utilisés.

1° Méthode spectrophotométrique.

Nous avons choisi le tampon au borate (7) pour l'étude en milieu faiblement alcalin, c'est-à-dire pour un domaine de pH allant de 8 à 9,5 environ.

On verse 5 cm³ de la solution éthanolique de l'ester dans 20 cm³ de la solution tampon, de force ionique 0,025, portée préalablement à la température choisie (une concentration en *p*-chlorophénoxyacétate de phényl-1 propène-2 yle-1 égale à 1,79.10⁻⁴ M, dans l'éthanol, n'a pas pu être dépassée par suite de la très faible solubilité de cet ester dans le mélange eau-éthanol). Après agitation, on effectue les mesures spectrophotométriques dans une cuve de 1 cm, à l'aide d'un spectrophotomètre « Jobin et Yvon » à des intervalles de temps bien déterminés, le mélange d'éthanol et de solution tampon servant de référence. Soit D_0 la densité optique initiale, à 251 nm, de la solution renfermant a moles d'ester par litre. Au temps t , le mélange contient par litre $a-x$ moles d'ester, mx moles d'alcool 1, nx moles d'alcool 2, de densités optiques respectives $\frac{D_0(a-x)}{a}$, $mx \epsilon_1$ et $nx \epsilon_2$, si ϵ_1 et ϵ_2 sont les coefficients d'extinction moléculaire des alcools 1 et 2 à 251 nm. La densité optique totale du mélange est donc alors :

$$Dt = D_0 + \left(m\epsilon_1 + n\epsilon_2 - \frac{D_0}{a} \right) x.$$

Cette relation linéaire implique que si l'on appelle D_∞ la valeur

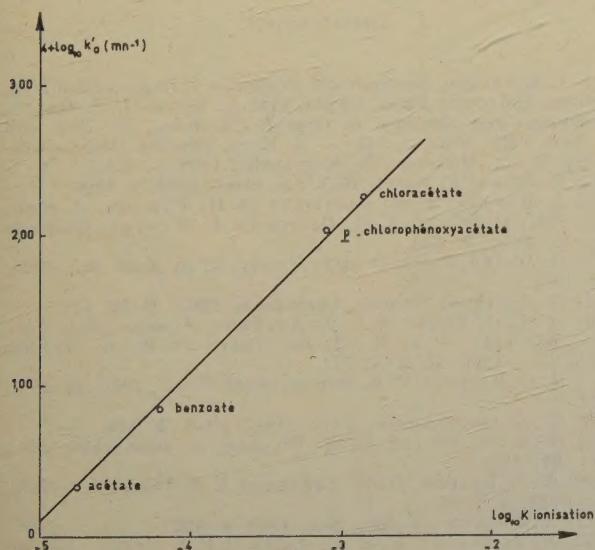


Fig. 5.

(*) Valeurs extrapolées.

de D en fin de réaction, les mesures spectrophotométriques permettent de calculer pour chaque valeur de t :

$$\frac{D_{\infty} - D_0}{D_{\infty} - D_t} = \frac{a}{a - x}$$

Pour les cinétiques étudiées, ce rapport peut être calculé à chaque instant avec une grande précision. En effet, $\varepsilon_1 = 210$, $\varepsilon_2 = 18\,000$ et nous nous sommes placés dans des conditions telles que le pourcentage d'alcool transposé est généralement compris entre 10 et 50 %, soit $1 > \frac{n}{m} > 0,1$. Comme d'autre part $D_0 = \varepsilon_1' x$, (ε_1' est le coefficient d'extinction moléculaire de l'ester, du même ordre de grandeur qu' ε_1) $n\varepsilon_2 x$ devient rapidement prépondérant dans l'expression de D_t ; $\frac{a}{a-x}$ est alors connu avec précision.

Les constantes cinétiques ne présentent aucune variation pendant la durée d'un essai (généralement 60 à 70 % de la durée totale de la réaction).

2° Méthode du pH-stat.

Nous avons utilisé le pH-stat Sargent S 30 240. Cet appareil maintient constant le pH de la solution par addition automatique de soude dont le volume introduit est enregistré, ce qui permet de suivre l'apparition de l'acide $R'CO_2H$. La température de la solution est contrôlée à 0,1 °C près, le pH est maintenu à 0,01 unité près. La solution est préservée de la carbonatation par un courant d'azote ayant préalablement barboté dans une solution de soude diluée.

Étalonnage.

Il est fait en solution aqueuse à l'aide du tampon de pH 7 et du tampon au borate. Une difficulté provient de l'emploi d'une solution à 20 % d'éthanol pour nos mesures. Afin d'opérer dans les mêmes conditions que pour l'étude spectrophotométrique dans les tampons, nous avons ajouté 20 % d'éthanol à 96° au tampon qui a servi à l'étalonnage et nous avons tenu compte ensuite d'un décalage de 0,56 unité de pH entraîné par cette opération. Le fait important est que le pH reste fixe, même si sa valeur n'est pas parfaitement connue.

Pour travailler dans de bonnes conditions, nous avons dû prendre 3 cm³ d'une solution alcoolique de benzoate $1,79 \cdot 10^{-3}$ M que nous avons ajoutés à 12 cm³ d'eau. Pour le chloracétate, nous avons ajouté 5 cm³ de la solution alcoolique $2,73 \cdot 10^{-3}$ M à 20 cm³ d'eau.

La concentration de soude utilisée est égale à $2 \cdot 10^{-2}$ N. Le calcul de la constante cinétique a été fait suivant la méthode de GUGGENHEIM (8).

B. — Préparation des alcools et esters.

1° Phényl-1 propène-2 ol-1.

Il a été préparé par la méthode magnésienne, à partir de bromure de phénylmagnésium et d'acroléine, dans l'éther (12). L'alcool distillé a été purifié ensuite par chromatographie en phase gazeuse ($\varepsilon = 210$ dans le mélange éthanol-borate).

Phényl-3 propène-2 ol-1 (alcool cinnamique).

Le produit commercial redistillé deux fois a un coefficient d'extinction moléculaire égal à 17 700, à 251 nm dans l'éthanol à 96°, et 18 000 dans les tampons en solution hydroalcoolique (9).

2° Acétate de phényl-1 propène-2 yle-1.

Il a été préparé à partir d'anhydride acétique et de l'alcool correspondant, dans la pyridine (10). L'acétate est distillé, puis purifié par chromatographie. Nous avons utilisé une colonne de silice « Merck 7 734 » (30 g de silice pour 1 g de produit). Un mélange éluant 0,8/99,2 (en vol.) d'éther éthylique et d'éther de pétrole ($E_b = 40-60^\circ$) permet d'isoler l'ester. La chromatographie en phase gazeuse révèle que l'acétate isomère est présent seulement à l'état de traces.

L'acétate utilisé présentait les caractéristiques spectrales suivantes, dans l'alcool à 96°:

UV: $\lambda_{\min} = 236$, $\lambda_{\max} = 252, 257, 5, 264$; $\varepsilon = 82, 180, 229, 182$.

Acétate de phényl-3 propène-2 yle-1.

Nous avons distillé deux fois le produit commercial.

p-Chlorophénoxyacétates de phényl-1 propène-2 yle-1 et de phényl-3 propène-2 yle-1.

Ils ont été obtenus par action du chlorure de p-chlorophénoxyacétyle sur l'alcool choisi, en présence de pyridine à 0 °C (10). Pour l'ester phénylé en 1, après avoir filtré le chlorhydrate de pyridine formé, le mélange réactionnel est lavé avec une solution saturée de bicarbonate de sodium, extraite à l'éther, évaporée sous le vide de la trompe à eau, puis la plus grande partie de la pyridine est éliminée sous une pression de 3 à 4 mm. Le produit brut a été purifié par chromatographie sur colonne de silice à l'aide d'un mélange éluant 10/90 d'éther éthylique et d'éther de pétrole. Il n'est pas possible d'isoler l'ester de phényl-1 propène-2 yle-1 par distillation, car on obtient ainsi uniquement l'isomère cinnamique, même sous le vide de la pompe à palettes.

UV: $\lambda_{\min} = 264$, $\lambda_{\max} = 279, 287, 251$; $\varepsilon = 493, 1\,430, 1\,162, 567$.

En fin de réaction, il est nécessaire de tenir compte de l'absorption de l'acide p-chlorophénoxyacétique à 251 nm dans le tampon au borate ($\varepsilon_{251\text{ nm}} = 165$).

Le p-chlorophénoxyacétate de phényl-3 propène-2 yle-1, d'abord isolé sous forme d'huile, a été fortement agité avec une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium (10). Il précipite alors et, après recristallisation dans l'éthanol, fond à 43°.

Analyse $C_{17}H_{15}O_3Cl$: Calc. %:	C 67,39	H 4,97	Cl 11,73
Tr. :	66,91	4,94	11,91
	67,23	5,06	12,03.

UV: $\lambda_{\min} = 237$, $\lambda_{\max} = 247,5, 252$; $\varepsilon = 14\,010, 18\,430, 18\,520$.

Chloracétate de phényl-1 propène-2 yle-1.

La méthode de préparation est la même que pour l'ester p-chlorophénoxyacétique. La purification par chromatographie sur colonne de silice a été effectuée avec un mélange éluant d'éther éthylique et d'éther de pétrole dans les proportions 4/96.

Analyse $C_{11}H_{11}O_2Cl$:

Calc. %:	C 62,71	H 5,23	O 15,20	Cl 16,86
Tr. :	62,66	5,40	15,29	16,85
	62,81	5,56.		

UV: $\lambda_{\min} = 235$, $\lambda_{\max} = 252, 257, 263$; $\varepsilon = 173, 294, 318, 250$.

Benzoate de phényl-1 propène-2 yle-1.

Il a été obtenu par la même méthode que les esters précédents et distillé: $E_b_{10^{-3}\text{ mm}} = 118-120^\circ$ (11).

UV: $\lambda_{\max} = 229, 256, 263, 267, 273, 282$; $\varepsilon = 15\,200, 1\,094, 1\,010, 996, 994, 786$ ($\varepsilon = 880$ pour l'acide benzoïque à 251 nm dans le tampon).

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornwell University Press, Ithaca, 1953, p. 752; — E. S. GOULD, *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*, H. Holt and Co. New York, 1959, p. 314; — J. HINE, *Physical Organic Chemistry*, 2^e ed., McGraw-Hill, Kogakusha, 1965, p. 275.
- (2) P. ZIDA et P. VIOUT, *Bull. Soc. chim.*, 1965, p. 2309.
- (3) J. KENYON, S. M. PARTRIDGE et H. PHILLIPS, *J. chem. Soc.*, 1937, p. 207. — A. G. DAVIES et J. KENYON, *Quarterly Reviews*, 1955, 9, 203.
- (4) G. MEYER, P. VIOUT et P. RUMPF, *C. R. Acad. Sci.*, 1966, 262, 1099.
- (5) A. KIVINEN, *Suomen kemistilehti*, 1965, B 38, 159.
- (6) a) W. G. YOUNG et L. A. ANDREWS, *J. amer. chem. Soc.*, 1944, 66, 421; — b) R. H. de WOLFE et W. G. YOUNG, *Chem. Rev.*, 1956, 56, n° 4, 753.
- (7) R. G. BATES et V. E. BOWER, *Anal. Chem.*, 1956, 28, n° 8, 1322.
- (8) E. A. GUGGENHEIM, *Phil. Mag.*, 1926, 2, 538.
- (9) H. L. GOERING et R. E. DILGREN, *J. amer. chem. Soc.*, 1959, 81, 2556.
- (10) E. A. BRAUDE, D. W. ZURNER et E. S. WRIGHT, *J. chem. Soc.*, 1958, p. 2396.
- (11) Y. PÖCKER, *J. chem. Soc.*, 1958, p. 4323.
- (12) E. A. BRAUDE, E. R. H. JONES et E. S. STERN, *J. chem. Soc.*, 1946, p. 396.

